



(11) **EP 0 923 929 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
23.06.1999 Bulletin 1999/25

(21) Numéro de dépôt: **98402939.7**

(22) Date de dépôt: **25.11.1998**

(51) Int Cl.⁶: **A61K 7/13, C07D 487/04**
// (C07D487/04, 249:00,
231:00),
(C07D487/04, 257:00, 231:00),
(C07D487/04, 235:00, 231:00),
(C07D487/04, 231:00, 231:00)

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
 Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(72) Inventeurs:
 • **Vidal, Laurent**
75013 Paris (FR)
 • **Maubru, Mireille**
78400 Chatou (FR)

(30) Priorité: **16.12.1997 FR 9715947**

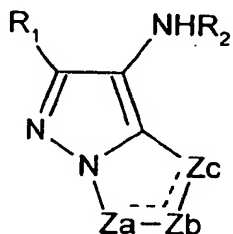
(74) Mandataire: **Goulard, Sophie**
L'OREAL,
DPI,
6, rue Sincholle
92585 Clichy Cedex (FR)

(71) Demandeur: **L'OREAL**
75008 Paris (FR)

(54) **Compositions de teinture des fibres kératiniques contenant des pyrazolo-azoles; leur utilisation pour la teinture comme base d'oxydation, procédé de teinture; nouveaux pyrazolo-azoles**

(57) La présente invention concerne une composition pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux humains, contenant dans un milieu approprié pour la teinture :

- à titre de base d'oxydation au moins un composé de formule :



(I)

dans laquelle :

- R₁ désigne notamment hydrogène, alkyle, aryle, un hétérocycle, un halogène, ...
- R² désigne notamment hydrogène, alkyle, hydroxyalkyle, aminoalkyle, ...
- Z_a, Z_b et Z_c, indépendamment, désignent un atome d'azote ou un carbone porteur d'un radical R³ ou % de significations identiques à celles de R₁ ; l'un au moins des Z_a, Z_b et Z_c désigne un atome d'azote ; R₃ et R₄ pouvant former entre eux un cycle aromatique, substitué ou non.

EP 0 923 929 A1

Description

[0001] L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux humains contenant au moins un composé pyrazolo-azole à titre de base d'oxydation, le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition, ainsi que certains nouveaux pyrazolo-azoles.

[0002] Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

[0003] On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques tels que des composés indoliques.

[0004] La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

[0005] La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

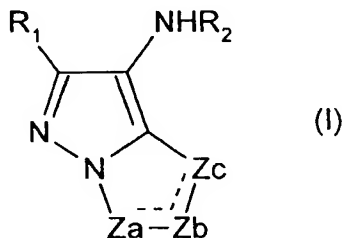
[0006] Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est-à-dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet, différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine. Ils doivent également présenter une bonne stabilité chimique dans les formulations et un bon profil toxicologique.

[0007] Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures puissantes, peu sélectives et particulièrement résistantes aux diverses agressions que peuvent subir les fibres kératiniques, capables d'engendrer des colorations intenses dans des nuances variées, en utilisant à titre de base d'oxydation des composés pyrazolo-azoles de formule (I) ci-après définie.

[0008] Cette découverte est à la base de la présente invention.

[0009] L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- à titre de base d'oxydation, au moins un composé pyrazolo-azole de formule (I) et/ou au moins l'un de ses sels d'addition avec un acide :



dans laquelle:

- R₁ représente : un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C₁-C₂₀, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R choisis dans le groupe constitué par halogène, nitro, cyano, hydroxyle, alcoxy, aryloxy, amino, alkylamino, acylamino, carbamoyle, sulfonamido, sulfamoyle, imido, alkylthio, arylthio, aryle tel que phényle ou naphthyle, alcoxy(C₁-C₄)carbonyle, acyle ; un radical aryle (tel que phényle ou naphthyle), éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R tels que précédemment définis ; un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons possédant au moins un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre (tel que pyridyle, quinolye, pyrrolyle, morpholye, furanyle, tétrahydrofuranyle, pyrazolye, triazolye, tétrazolye, thiazolye, oxazolye, imidazolye

ou thiadiazolyle), ledit hétérocycle pouvant être substitué par 1 ou 2 radicaux R tels que définis précédemment ; lorsque R₁ désigne un radical alkyle en C₁-C₄, un radical aryle ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons (tels que définis ci-dessus), il peut alors être relié à l'atome de carbone du noyau pyrazole par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre (dans ce cas, R₁ devient XR₁ avec X = O, NH ou S) ;

R₁ peut en outre désigner un atome d'halogène (tel que le brome, le chlore ou le fluor) ; un radical acyle ; un radical sulfonyle ; un radical sulfinyle ; un radical phosphonyle, un radical carbamoyle ; un radical sulfamoyle ; un radical cyano ; un radical siloxy ; un radical amino ; un radical acylamino ; un radical acyloxy ; un radical carbamoyloxy ; un radical sulfonamide ; un radical imide ; un radical uréido ; un radical sulfamoylamino ; un radical alcoxy(C₁-C₄)carboxylamino ; un radical aryloxy-carboxylamino ; un radical alcoxy(C₁-C₄)carbonyle ; un radical aryloxy-carboxyle ; un radical carboxyle ; un radical hydroxyle ;

R₂ désigne un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C₁-C₄ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₄ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₄ ; un radical (CH₂)_p-X-(CH₂)_qOR' dans lequel p et q sont des nombres entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 3 inclusivement, R' représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, X désigne un atome d'oxygène ou un groupement NR" dans lequel R" représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; un radical alcoxy(C₁-C₄)alkyle en C₂-C₄ ; un radical di-alkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄ ;

Z_a, Z_b, Z_c représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'azote, un atome de carbone portant un radical R₃ ou R₄, R₃ et R₄ ayant les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus pour le radical R₁ ; sous réserve que l'un au moins des radicaux Z_a, Z_b et Z_c soit différent d'un atome de carbone ; R₃ et R₄ peuvent également former ensemble un cycle aromatique substitué ou non tel qu'un cycle phényle.

[0010] Parmi les radicaux R₁ des composés de formule (I) définie ci-dessus, on préfère les radicaux choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C₁-C₄, linéaire ou ramifié ; un cycle phényle ; un cycle phényle substitué par un atome d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, un radical alcoxy en C₁-C₄, un groupe nitro, un groupe amino, un groupe trifluorométhyle ou par un radical alkylamino en C₁-C₄ ; un radical benzyle ; un radical benzyle substitué par un atome d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, un radical alcoxy en C₁-C₄, un groupe nitro, un groupe amino, un groupe trifluorométhyle ou par un radical alkylamino en C₁-C₄ ; un hétérocycle choisi parmi les cycles thiophène, furane ou pyridine ; un radical trifluorométhyle ; un radical (CH₂)_p-X-(CH₂)_q-OR' dans lequel p et q sont des nombres entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 3 inclusivement, R' représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et X désigne un atome d'oxygène ou un groupe NR" dans lequel R" désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; un radical hydroxyalkyle en C₁-C₄ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₄ ; un radical alkylamino en C₁-C₄ ; un radical dialkylamino en C₁-C₄ ; un radical arylamino ; un radical alcoxy choisi parmi méthoxy, éthoxy et phénoxy ; un atome d'halogène choisi parmi le brome, le chlore et le fluor ; un groupe carboxyle ; un radical alcoxycarbonyle en C₁-C₄ ; un radical phényloxy-carboxyle ; un radical méthylthio ; un radical éthylthio ; un radical phénylthio ; un radical méthanesulfonyl ; un radical cyano ; un radical amino ; un radical hydroxyle.

[0011] Parmi les radicaux R₁ des composés de formule (I) définie ci-dessus, on préfère plus particulièrement les radicaux choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène ; un radical alkyle choisi parmi les radicaux méthyle, éthyle, isopropyle et ter-butyle ; un atome d'halogène choisi parmi le chlore et le fluor ; phényle ; toluyle ; 4-chlorophényle ; 4-méthoxyphényle ; 3-méthoxyphényle ; 2-méthoxyphényle ; benzyle ; un hétérocycle choisi parmi les cycles pyridyle, furyle et thiényle ; trifluorométhyle ; hydroxyméthyle ; aminométhyle ; méthoxy ; éthoxy ; méthylamino ; éthylamino ; diméthylamino ; carboxyle ; méthoxycarbonyl ; éthoxycarbonyl et cyano.

[0012] Encore plus particulièrement, on préfère les radicaux R₁ choisis dans le groupe constitué par : un atome d'hydrogène ; un atome de chlore ; un radical méthyle ; éthyle ; phényle ; toluyle ; 4-chlorophényle ; 4-méthoxyphényle ; benzyle ; trifluorométhyle ; méthoxy ; éthoxy ; carboxyle ; méthylamino ; diméthylamino et cyano.

[0013] Parmi les radicaux R₂ des composés de formule (I) définie ci-dessus, on préfère les radicaux choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène ; un radical méthyle et un radical β-hydroxyéthyle.

[0014] Encore plus particulièrement, on préfère que le radical R₂ représente un atome d'hydrogène.

[0015] Parmi les radicaux R₃ et R₄ des composés de formule (I) définie ci-dessus, on préfère les radicaux choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène ; un radical hydroxyle ; un radical alkyle en C₁-C₄, linéaire ou ramifié ; un radical trifluorométhyle ; un cycle phényle ; un cycle phényle substitué par un ou deux radicaux R choisis parmi un atome d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, un radical alcoxy en C₁-C₄, un radical hydroxyle, un radical carboxyle, un groupe nitro, un radical alkylthio en C₁-C₄, un groupe méthylènedioxy, un groupe amino, un groupe trifluorométhyle et un radical alkylamino en C₁-C₄ ; un radical benzyle ; un radical benzyle substitué par un atome d'halogène, un radical méthyle ou isopropyle, un radical méthoxy ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₄ ; un radical alkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄ ; un radical alcoxy choisi parmi les radicaux méthoxy, éthoxy et phénoxy ; un radical méthylthio ; un radical éthylthio ; un radical phénylthio ; un radical

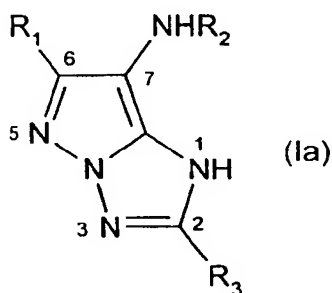
méthanesulfonyl ; un cycle aromatique substitué ou non et formé conjointement par les radicaux R_3 et R_4 tel qu'un cycle phényle, pyridyle ou phényle substitué par un radical sulfonyl, un atome d'halogène, un radical alcoxy en C_1 - C_4 , un radical alkyle en C_1 - C_4 , un groupe nitro, un groupe cyano, un radical amino, un radical alkylamino en C_1 - C_4 , ou par un radical trifluorométhyle.

[0016] Parmi les radicaux R_3 et R_4 des composés de formule (I) définie ci-dessus, on préfère plus particulièrement les radicaux choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène ; un radical alkyle choisi parmi les radicaux méthyle, éthyle, isopropyle, n-propyle et ter-butyle ; un cycle phényle ; un cycle toluyle ; un cycle 2-, 3- ou 4-chlorophényle ; un cycle 3- ou 4-hydroxyphényle ; un cycle 3- ou 4-aminophényle ; un cycle 3- ou 4-méthoxyphényle ; un cycle 4-trifluorométhylphényle ; un cycle benzyle ; un radical trifluorométhyle ; un radical hydroxyméthyle ; un radical hydroxyéthyle ; un radical hydroxyisopropyle ; un radical aminométhyle ou aminoéthyle ; un radical méthoxy ou éthoxy ; un radical méthylthio ou éthylthio ; un cycle aromatique substitué ou non et formé conjointement par les radicaux R_3 et R_4 tel qu'un cycle phényle, toluyle, sulfonylphényle et chlorophényle.

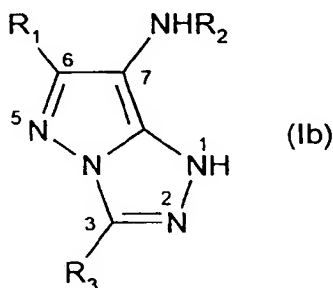
[0017] Encore plus particulièrement, on préfère que les radicaux R_3 et R_4 soient choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène ; un radical méthyle ; un radical éthyle ; un radical isopropyle ; un cycle phényle ; un cycle 4-chlorophényle ; un cycle 4-méthoxyphényle ; un cycle 4-aminophényle ; un radical méthoxy ou éthoxy ; un radical méthylthio ou éthylthio et un cycle phényle formé conjointement par les radicaux R_3 et R_4 .

[0018] Parmi les composés de formule (I) conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer :

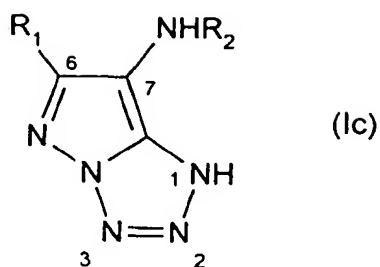
i) les pyrazolo [1,5-b] 1,2,4-triazoles de formule particulière (Ia) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



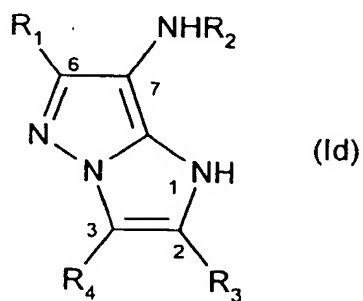
ii) les pyrazolo [3,2-c] 1,2,4-triazoles de formule particulière (Ib) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



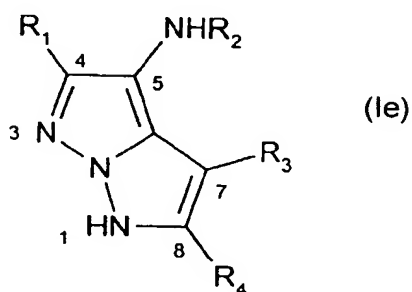
iii) les pyrazolotétrazoles de formule particulière (Ic) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



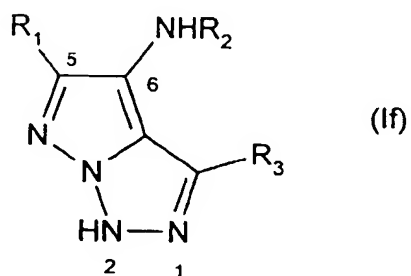
iv) les pyrazolo [1,5-a] imidazoles de formule particulière (Id) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



v) les pyrazolo [5,1-e] pyrazoles de formule particulière (Ie) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



vi) les pyrazolo [5,1-e] 1,2,3-triazoles de formule particulière (If) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



formules dans lesquelles R₁, R₂, R₃ et R₄ ont les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus pour la

formule (I).

[0019] A titre d'exemples de composés de formules (Ia) ou (Ib), on peut citer en particulier ceux pour lesquels :

- R₁ désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, trifluorométhyle, carboxyle, phényle, éthoxy, cyano, éthylthio, amino ou hydroxyle ;
- R₂ désigne un atome d'hydrogène ;
- R₃ désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, β-aminoéthyle, éthyle, isopropyle, phényle, β-hydroxyéthyle, méthylthio ou éthoxy.

[0020] A titre d'exemples de composés de formule (Ic), on peut citer en particulier ceux pour lesquels :

- R₁ désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, trifluorométhyle, carboxyle, phényle, éthoxy ou cyano ;
- R₂ désigne un atome d'hydrogène.

[0021] A titre d'exemples de composés de formule (Id), on peut citer en particulier ceux pour lesquels :

- R₁ désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, trifluorométhyle, carboxyle, phényle, éthoxy, cyano, amino, éthylthio ou hydroxyle ;
- R₂ désigne un atome d'hydrogène ;
- R₃ et R₄ désignent respectivement un atome d'hydrogène et un atome d'hydrogène, un atome d'hydrogène et un radical méthyle, un radical méthyle et un atome d'hydrogène, un atome d'hydrogène et un radical phényle, un radical hydroxyle et un atome d'hydrogène, ou bien R₃ et R₄ forment conjointement un cycle phényle.

[0022] A titre d'exemples de composés de formule (Ie), on peut citer en particulier ceux pour lesquels :

- R₁ désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, trifluorométhyle, carboxyle, phényle, éthoxy ou cyano ;
- R₂ désigne un atome d'hydrogène ;
- R₃ et R₄ désignent respectivement un atome d'hydrogène et un radical méthyle, un radical méthyle et un atome d'hydrogène, un radical méthyle et un radical méthyle, un atome d'hydrogène et un radical phényle, un atome d'hydrogène et un radical amino.

[0023] A titre d'exemples de composés de formule (If), on peut citer en particulier ceux pour lesquels :

- R₁ désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, trifluorométhyle, carboxyle, phényle, éthoxy ou cyano ;
- R₂ désigne un atome d'hydrogène ;
- R₃ désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

[0024] Parmi les composés de formules (Ia) utilisables dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on préfère plus particulièrement :

- le 7-amino-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;

- le 6,7-diamino-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- 5 - le 7-amino-6-éthylthio-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- 10 - le 7-amino-6-éthoxy-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- 15 - le 7-amino-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- 20 - le 7-amino-6-phényl-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-2-(2'-aminoéthyl)-pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-2-(2'-hydroxyéthyl)-pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-2-(2'-aminoéthyl)-pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-2-(2'-hydroxyéthyl)-pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;

et leurs sels d'addition avec un acide.

[0025] Parmi les composés de formules (Ib) utilisables dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on préfère plus particulièrement :

- 30 - le 7-amino-3-méthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-3-isopropyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-3-phényl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-3-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- 35 - le 7-amino-3-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-3,6-diméthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-3-isopropyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-3-phényl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- 40 - le 7-amino-6-méthyl-3-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-3-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-3-méthylthio pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-3-méthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- 45 - le 7-amino-6-phényl-3-isopropyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-3-phényl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-3-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-3-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-3-méthylthio pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- 50 - le 7-amino-6-éthylthio-3-méthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-3-isopropyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-3-phényl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-3-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- 55 - le 7-amino-6-éthylthio-3-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-trifluorométhyl-3-méthylthio pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-trifluorométhyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-3-méthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;

- le 7-amino-6-carboxy-3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-3-isopropyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-3-phényl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-3-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- 5 - le 7-amino-6-carboxy-3-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-3-méthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-3-phényl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-3-isopropyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- 10 - le 7-amino-6-éthoxy-3-méthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-3-isopropyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-3-phényl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-3-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- 15 - le 7-amino-6-éthoxy-3-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-3-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-3-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;

et leurs sels d'addition avec un acide.

- 20 **[0026]** Parmi les composés de formules (Ic) utilisables dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on préfère plus particulièrement :

- le 7-amino-6-méthyl pyrazolo [5,1-e] tétrazole ;
- le 7-amino-6-phényl pyrazolo [5,1-e] tétrazole ;
- 25 - le 7-amino-6-carboxy pyrazolo [5,1-e] tétrazole ;

et leurs sels d'addition avec un acide.

- [0027]** Parmi les composés de formules (Id) utilisables dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on préfère plus particulièrement :

- 30
- le 7-amino-2-méthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
 - le 7-amino-2-phényl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
 - le 7-amino pyrazolo [1,5-a] benzimidazole ;
 - le 7-amino-6-méthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
 - 35 - le 7-amino-2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
 - le 7-amino-6-méthyl-2-phényl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
 - le 7-amino-6-méthyl pyrazolo [1,5-a] benzimidazole ;
 - le 7-amino-6-phényl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
 - le 7-amino-6-phényl-2-méthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
 - 40 - le 7-amino-2,6-diphényl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
 - le 7-amino-6-phényl pyrazolo [1,5-a] benzimidazole ;
 - le 7-amino-6-carboxy pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
 - le 7-amino-6-carboxy-2-méthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
 - le 7-amino-6-carboxy-2-phényl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
 - 45 - le 7-amino-6-carboxy pyrazolo [1,5-a] benzimidazole ;
 - le 7-amino-6-éthoxy pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
 - le 7-amino-6-éthoxy-2-méthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
 - le 7-amino-6-éthoxy-2-phényl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
 - le 7-amino-6-éthoxy pyrazolo [1,5-a] benzimidazole ;
 - 50 - le 7-amino-6-trifluorométhyl pyrazolo [1,5-a] benzimidazole ;
 - le 6,7-diamino pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
 - le 6,7-diamino-2-méthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
 - le 6,7-diamino-2-phényl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
 - le 6,7-diamino pyrazolo [1,5-a] benzimidazole ;
 - 55 - le 7-amino-6-éthylthio pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
 - le 7-amino-6-éthylthio-2-méthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
 - le 7-amino-6-éthylthio-2-phényl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
 - le 7-amino-6-méthyl-2-hydroxy pyrazolo [1,5-a] imidazole ;

- le 7-amino-6-phényl-2-hydroxy pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-2-hydroxy pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-2-hydroxy pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 6,7-diamino-2-hydroxy pyrazolo [1,5-a] imidazole ;

et leurs sels d'addition avec un acide.

[0028] Parmi les composés de formules (Ie) utilisables dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on préfère plus particulièrement :

- le 5,8-diamino-4-méthyl pyrazolo [5,1-e] pyrazole ;
- le 5,7,8-triamino-4-méthyl pyrazolo [5,1-e] pyrazole ;

et leurs sels d'addition avec un acide.

[0029] Parmi les composés de formules (If) utilisables dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on préfère plus particulièrement :

- le 6-amino-5-méthyl pyrazolo [5,1-e]-1,2,3-triazole ;
- le 6-amino-5-phényl pyrazolo [5,1-e]-1,2,3-triazole ;

et leurs sels d'addition avec un acide.

[0030] Le ou les composés pyrazolo-azoles de formule (I) ci-dessus, représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

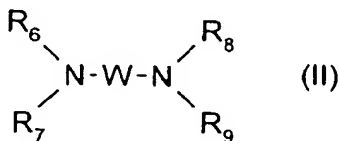
[0031] Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le mono-méthyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le mono-méthyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

[0032] Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

[0033] Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

[0034] Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

[0035] Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (II) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₆, R₇, R₈ et R₉, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

[0036] Selon une forme de réalisation préférée, la composition tinctoriale conforme à l'invention renferme en outre un ou plusieurs coupleurs de façon à modifier ou à enrichir en reflets les nuances obtenues en mettant en oeuvre les composés de formule (I).

[0037] Les coupleurs utilisables dans la composition tinctoriale conforme à l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphé-

nylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques.

[0038] Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl) amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphтол, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, la 1H 3-méthyl pyrazol 5-one, la 1-phényl 3-méthyl pyrazol 5-one, le 2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl [3,2-c]-1,2,4-triazole, le 6-méthyl pyrazolo [1,5-a] benzimidazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0039] Lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

[0040] La composition tinctoriale conforme à l'invention peut encore contenir, en plus des colorants définis ci-dessus, au moins une base d'oxydation additionnelle qui peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et des bases hétérocycliques différentes des composés pyrazolo-azoles de formule (I) utilisés conformément à l'invention.

[0041] Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β , γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2-(β -hydroxyéthoxy) paraphénylènediamine, la 2-(β -acétylaminoéthoxy) paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0042] Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-(β -hydroxyéthoxy) paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-(β -acétylaminoéthoxy) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0043] Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino 2-propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0044] Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0045] Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0046] Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

[0047] Lorsqu'elles sont utilisées, la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

[0048] D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (composés de formule (I), bases d'oxydation additionnelles et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les tosylates, les benzènesulfonates, les lactates et les acétates.

[0049] La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre renfermer un ou plusieurs colorants directs pouvant notamment être choisis parmi les colorants nitrés de la série benzéniques.

[0050] La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques,

non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

[0051] Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

[0052] La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

[0053] L'invention a également pour objet l'utilisation des composés de formule (I) telle que définie précédemment à titre de base d'oxydation dans des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

[0054] L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

[0055] Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, soit à l'air, soit à l'aide d'un agent oxydant.

[0056] Selon une première forme de mise en oeuvre du procédé de l'invention, la coloration des fibres peut être effectuée sans addition d'un agent oxydant, au seul contact de l'oxygène de l'air.

[0057] Dans ce cas, la composition tinctoriale peut alors éventuellement contenir des catalyseurs d'oxydation, afin d'accélérer le processus d'oxydation.

[0058] A titre de catalyseurs d'oxydation, on peut plus particulièrement citer les sels métalliques tels que les sels de manganèse, de cobalt, de cuivre, de fer, d'argent et de zinc.

[0059] De tels composés sont, par exemple, le diacétate de manganèse tétrahydrate, le dichlorure de manganèse, le triacétate de manganèse et ses hydrates, le trichlorure de manganèse, le dichlorure de zinc, le diacétate de zinc dihydrate, le carbonate de zinc, le dinitrate de zinc, le sulfate de zinc, le dichlorure de fer, le sulfate de fer, le diacétate de fer, le diacétate de cobalt tétrahydrate, le carbonate de cobalt, le dichlorure de cobalt, le sulfate de cobalt heptahydrate, le chlorure cuivrique, le nitrate d'argent ammoniacal.

[0060] Lorsqu'ils sont utilisés, ces sels métalliques sont généralement mis en oeuvre dans des proportions variant entre 0,001 et 4 % en poids d'équivalent métal par rapport au poids total de la composition tinctoriale et de préférence entre 0,005 et 2 % en poids d'équivalent métal par rapport au poids total de la composition tinctoriale.

[0061] Selon une deuxième forme de mise en oeuvre du procédé de l'invention, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

[0062] Selon cette deuxième forme de mise en oeuvre du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu appropriée pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

[0063] L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie ci-dessus peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates et les enzymes telles que les peroxydases et les oxydo-réductases à 2 électrons. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

[0064] Le pH de la composition renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

[0065] La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

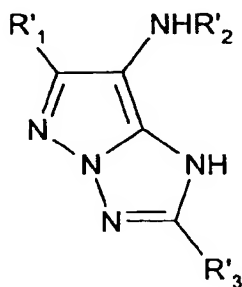
[0066] La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

[0067] Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre

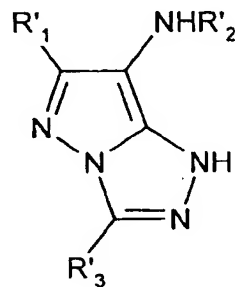
système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tincoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la Demanderesse.

[0068] Certains composés de formule (I), utilisés à titre de base d'oxydation, sont nouveaux et, à ce titre, constituent un autre objet de l'invention.

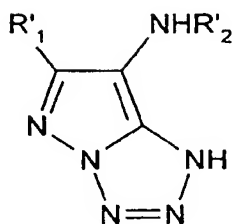
[0069] Ces nouveaux composés de formule (I), ainsi que leurs sels d'addition avec un acide, répondent aux formules (I'a) à (I'f) suivantes :



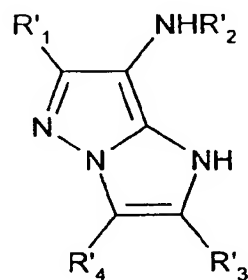
(I'a)



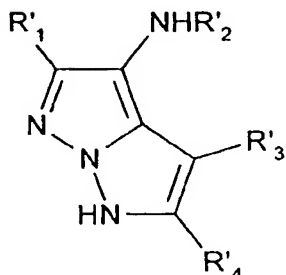
(I'b)



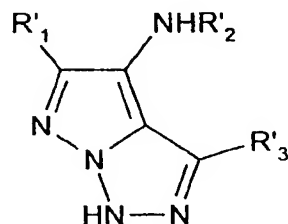
(I'c)



(I'd)



(I'e)



(I'f)

dans lesquelles les radicaux R'_1 , R'_2 , R'_3 et R'_4 ont les mêmes significations que celles indiquées précédemment pour les radicaux R_1 , R_2 , R_3 et R_4 de la formule (I) ; étant entendu que :

- dans les composés de formule (I'b) :

i) lorsque R'_1 représente un radical méthyle, et que R'_2 représente un atome d'hydrogène, alors le radical R'_3 est différent d'un radical méthyle ou d'un radical $(CH_2)_3-SO_2-(CH_2)_{15}-CH_3$, ou $CH(CH_3)-CH_2-SO_2-(CH_2)_{11}-CH_3$;

ii) lorsque R'_1 représente un radical ter-butyle, et que R'_2 représente un atome d'hydrogène, alors R'_3 est différent d'un radical $(CH_2)_3-SO_2-(CH_2)_{11}-CH_3$;

- dans les composés de formule (I'd) :

- lorsque R₃ et R₄ forment ensemble un noyau benzénique, et que R₂ représente un atome d'hydrogène, alors R₁ est différent d'un radical méthyle, -CONH₂ ou carboxyle ;
- lorsque R₃ et R₄ forment ensemble un noyau benzénique substitué par un radical sulfonyle en position 4, et que R₂ représente un atome d'hydrogène, alors R₁ est différent d'un radical phényle, d'un radical -(CH₂)₁₆-CH₃, ou d'un radical -COOH ;
- lorsque R₃ et R₄ forment ensemble un noyau benzénique substitué par un radical carboxylique en position 4, et que R₂ représente un atome d'hydrogène, alors R₁ est différent d'un radical carboxylique.

[0070] Les différents composés exclus par les réserves ci-dessus sont connus dans le domaine photographique ou comme réactifs analytiques (voir notamment JP 02188748, JP 63074055, JP 61160745, et JP 60172982).

[0071] Parmi les nouveaux composés de formule (I'a) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer :

- le 7-amino-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;

et leurs sels d'addition avec un acide.

[0072] Parmi les nouveaux composés de formule (I'b), on peut plus particulièrement citer :

- le 7-amino-3-méthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-3-isopropyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-3-phényl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- 5 - le 7-amino-3-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-3-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-3,6-diméthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-3-isopropyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- 10 - le 7-amino-6-méthyl-3-phényl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-3-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-3-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-3-méthylthio pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-3-méthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- 15 - le 7-amino-6-phényl-3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-3-isopropyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-3-phényl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-3-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-3-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- 20 - le 7-amino-6-phényl-3-méthylthio pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-3-méthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-3-isopropyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-3-phényl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- 25 - le 7-amino-6-éthylthio-3-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-3-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-trifluorométhyl-3-méthylthio pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-trifluorométhyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-3-méthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- 30 - le 7-amino-6-carboxy-3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-3-isopropyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-3-phényl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-3-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-3-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- 35 - le 6,7-diamino-3-méthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-3-phényl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-3-isopropyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-3-méthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- 40 - le 7-amino-6-éthoxy-3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-3-isopropyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-3-phényl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-3-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-3-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- 45 - le 6,7-diamino-3-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-3-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;

et leurs sels d'addition avec un acide.

[0073] Parmi les nouveaux composés de formule (I'c), on peut plus particulièrement citer :

- le 7-amino-6-méthyl pyrazolo [5,1-e] tétrazole ;
- le 7-amino-6-phényl pyrazolo [5,1-e] tétrazole ;
- le 7-amino-6-carboxy pyrazolo [5,1-e] tétrazole ;

et leurs sels d'addition avec un acide.

[0074] Parmi les nouveaux composés de formule (I'd), on peut plus particulièrement citer :

- le 7-amino pyrazolo [1,5-a] imidazole ;

- le 7-amino-2-méthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-2-phényl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino pyrazolo [1,5-a] benzimidazole ;
- le 7-amino-6-méthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- 5 - le 7-amino-2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-2-phényl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-phényl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-phényl-2-méthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-2,6-diphényl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- 10 - le 7-amino-6-phényl pyrazolo [1,5-a] benzimidazole ;
- le 7-amino-6-carboxy pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-2-méthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-2-phényl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- 15 - le 7-amino-6-éthoxy-2-méthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-2-phényl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy pyrazolo [1,5-a] benzimidazole ;
- le 7-amino-6-trifluorométhyl pyrazolo [1,5-a] benzimidazole ;
- 20 - le 6,7-diamino pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 6,7-diamino-2-méthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 6,7-diamino-2-phényl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 6,7-diamino pyrazolo [1,5-a] benzimidazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-2-méthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- 25 - le 7-amino-6-éthylthio-2-phényl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-2-hydroxy pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-phényl-2-hydroxy pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-2-hydroxy pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-2-hydroxy pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- 30 - le 6,7-diamino-2-hydroxy pyrazolo [1,5-a] imidazole ;

et leurs sels d'addition avec un acide.

[0075] Parmi les nouveaux composés de formule (I'e), on peut plus particulièrement citer :

- 35 - le 5,8-diamino-4-méthyl pyrazolo [5,1-e] pyrazole ;
- le 5,7,8-triamino-4-méthyl pyrazolo [5,1-e] pyrazole ;

et leurs sels d'addition avec un acide.

[0076] Parmi les nouveaux composés de formule (I'f), on peut plus particulièrement citer :

- le 6-amino-5-méthyl pyrazolo [5,1-e]-1,2,3-triazole ;
- le 6-amino-5-phényl pyrazolo [5,1-e]-1,2,3-triazole ;

et leurs sels d'addition avec un acide.

- 45 **[0077]** Les nouveaux composés de formule (I') conformes à la présente invention, peuvent être préparés selon les différents procédés de préparation décrits dans les demandes de brevets et brevets suivants : FR 2 075 583, EP-A-119 860, EP-A-285 274, EP-A-244 160, EP-A-578 248, GB 1 458 377, US 3 227 554, US 3 419 391, US 3 061 432, US 4 500 630, US 3 725 067, US 3 926 631, US 5 457 210, JP 84/99437, JP 83/42045, JP 84/162548, JP 84/171956, JP 85/33552, JP 85/43659, JP 85/172982, JP 85/190779, JP 41/33053, EP433854, JP 62/129851, JP 60/140241,
- 50 ainsi que dans les publications suivantes :

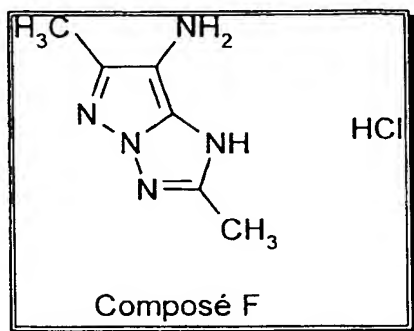
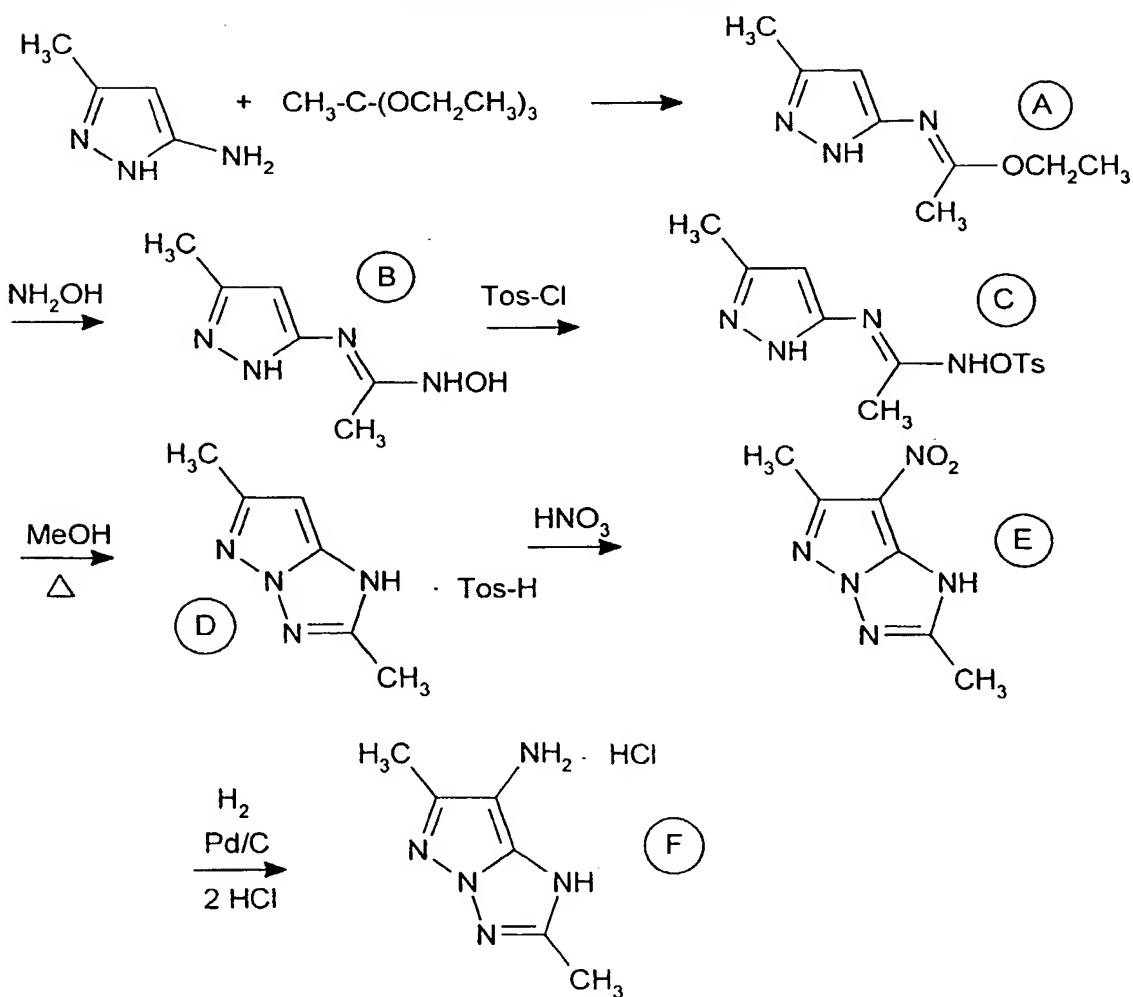
- Chem. Ber. 32, 797 (1899), Chem. Ber. 89, 2550, (1956),
- J. Chem. Soc. Perkin trans 1, 2047, (1977),
- J. Prakt. Chem., 320, 533, (1978).

55

[0078] Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention, sans pour autant lui apporter un caractère limitatif.

EXEMPLES DE PREPARATION

[0079] EXEMPLE DE PREPARATION A: Synthèse du chlorhydrate du 1H-7-amino-2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole

Schéma de synthèse

[0080] A une solution de 100 g de 5-amino-3-méthyl pyrazole (1,03 moles) dans 500 cm³ de diglyme, on a ajouté 200 g (1,23 moles) d'orthoacétate d'éthyle en 20 minutes à température ambiante. Le milieu réactionnel a été chauffé

à 95°C, puis concentré à 55°C sous 300 Pa pour obtenir 164 g d'une huile orange correspondant au produit **A**.

[0081] A une solution de 71,7 g (1,03 mole) de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 1,5 d'éthanol absolu ont été ajoutés 180 cm³ d'une solution de méthylate de sodium (5,7 M dans le méthanol) à température ambiante. Après 30 minutes d'agitation, le milieu réactionnel a été refroidi à 5°C et filtré. Les sels ont été lavés par 2 fois avec 100 cm³ d'éthanol absolu et les deux solutions éthanoliques ont été rassemblées. A cette solution ont été ajoutés 164 g (0,98 mole) de composé **A**, préparé comme ci-dessus, dissous dans 150 cm³ d'éthanol à une température de 5°C.

[0082] On a laissé le milieu réactionnel se réchauffer jusqu'à la température ambiante et agité pendant 1h supplémentaire. Le milieu réactionnel a alors été refroidi à 5°C et le précipité obtenu a été essoré, lavé par 2 fois avec 100 cm³ d'éther isopropylique et séché à 50° C sous 5300 Pa. On a ainsi obtenu 52 g d'un premier jet de solide blanc correspondant au composé **B** dont le point de fusion était de 197° C.

[0083] Le filtrat éthanolique et la phase étherée de lavage ont été réunis puis concentrés à sec avant d'être réempâtés dans 300 cm³ de tétrahydrofurane. On a essoré ce deuxième précipité, lavé à l'éther isopropylique et séché à 50°C sous vide pour obtenir 16 g d'un deuxième jet de précipité blanc de point de fusion 197° C correspondant au composé **B**.

[0084] A une solution de 20 g (0,13 mole) de composé **B**, préparé ci-dessus, dans 9,5 litres de tétrahydrofurane anhydre, on a ajouté 20,05 cm³ (0,143 mole) de triéthylamine anhydre puis 27,2 g (0,143 mole) du chlorure d'acide de l'acide paratoluènesulfonique. Le milieu réactionnel a été agité pendant 2 heures à température ambiante puis refroidi à 0°C. Le chlorhydrate de triéthylamine a été séparé par filtration et le filtrat a été concentré sous un vide de 8 kPa à environ 50°C jusqu'au début de la cristallisation. On a refroidi à 0°C et le précipité a été essoré sur un verre fritté, lavé avec du tétrahydrofurane glacé, puis séché sous vide à une température de 40°C. On a ainsi obtenu 38,2 g de composé **C** sous la forme d'un solide blanc dont le point de fusion était compris entre 105°C et 128°C (décomposition).

[0085] On a chauffé pendant 2 heures au reflux une solution de 35 g (0,113 mole) de composé **C** obtenu ci-dessus dans 1 litre de méthanol puis on a évaporé à sec cette solution. On a obtenu une huile qui a cristallisé quand on a ajouté 100 cm³ d'éther isopropylique. Les cristaux ont été essorés sur un verre fritté puis recristallisés dans un mélange d'isopropanol et d'heptane. On a ainsi obtenu, après séchage sous vide à 40°C, 19 g de tosylate du 1H-2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole (composé **D**) sous la forme d'un solide blanc dont le point de fusion était de 157°C.

[0086] A une solution de 19 g (0,062 mole) de composé **D** dans 35 cm³ d'acide sulfurique concentré, à une température d'environ 0°C - 5°C, ont été ajoutés 8,9 cm³ d'acide nitrique fumant en veillant à ne pas dépasser une température de 5°C. Le milieu réactionnel a ensuite été chauffé à température ambiante, agité pendant 4 heures, puis versé lentement sur 400 g de glace pilée. Le solide blanc, qui a précipité, a été essoré, lavé par 2 fois avec 15 cm³ d'eau glacée et séché à 40° C sous vide. On a ainsi obtenu 8,5 g de solide blanc correspondant au composé **E** et de point de fusion 273° C.

[0087] A une solution de 8 g (0,044 mole) de composé **E** dans 300 cm³ de méthanol ont été ajoutés 1,4 g de Palladium sur charbon à 5% en poids et contenant 50 % d'eau. La suspension a été placée dans un hydrogénateur, sous une pression de 13 bars d'hydrogène et à une température de 70° C pendant 5 heures. Le contenu de l'hydrogénateur a été prélevé et filtré sur verre fritté. Le filtrat a ensuite été coulé dans 100 cm³ d'une solution d'éthanol chlorhydrique 4M. On a ajouté 350 cm³ d'éther éthylique à cette solution et le précipité qui s'est formé a été essoré, lavé 2 fois par 20 cm³ d'éther éthylique, et séché à 40° C sous vide pour obtenir 7,2 g de solide beige correspondant au composé **F** et de point de fusion 213°C.

[0088] L'analyse élémentaire pour C₆H₉N₅, HCl était :

%	C	H	N	Cl
Calculé	38,41	5,37	37,32	18,89
Trouvé	38,22	5,14	36,57	19,03

EXEMPLE DE PREPARATION B : Synthèse du dichlorhydrate du 1H-7-amino-3,6-diméthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole

[0089]

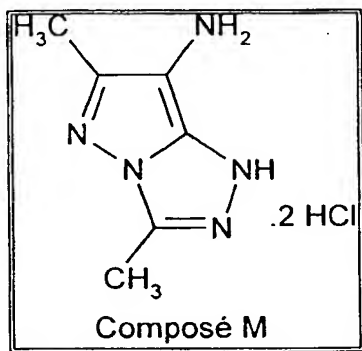
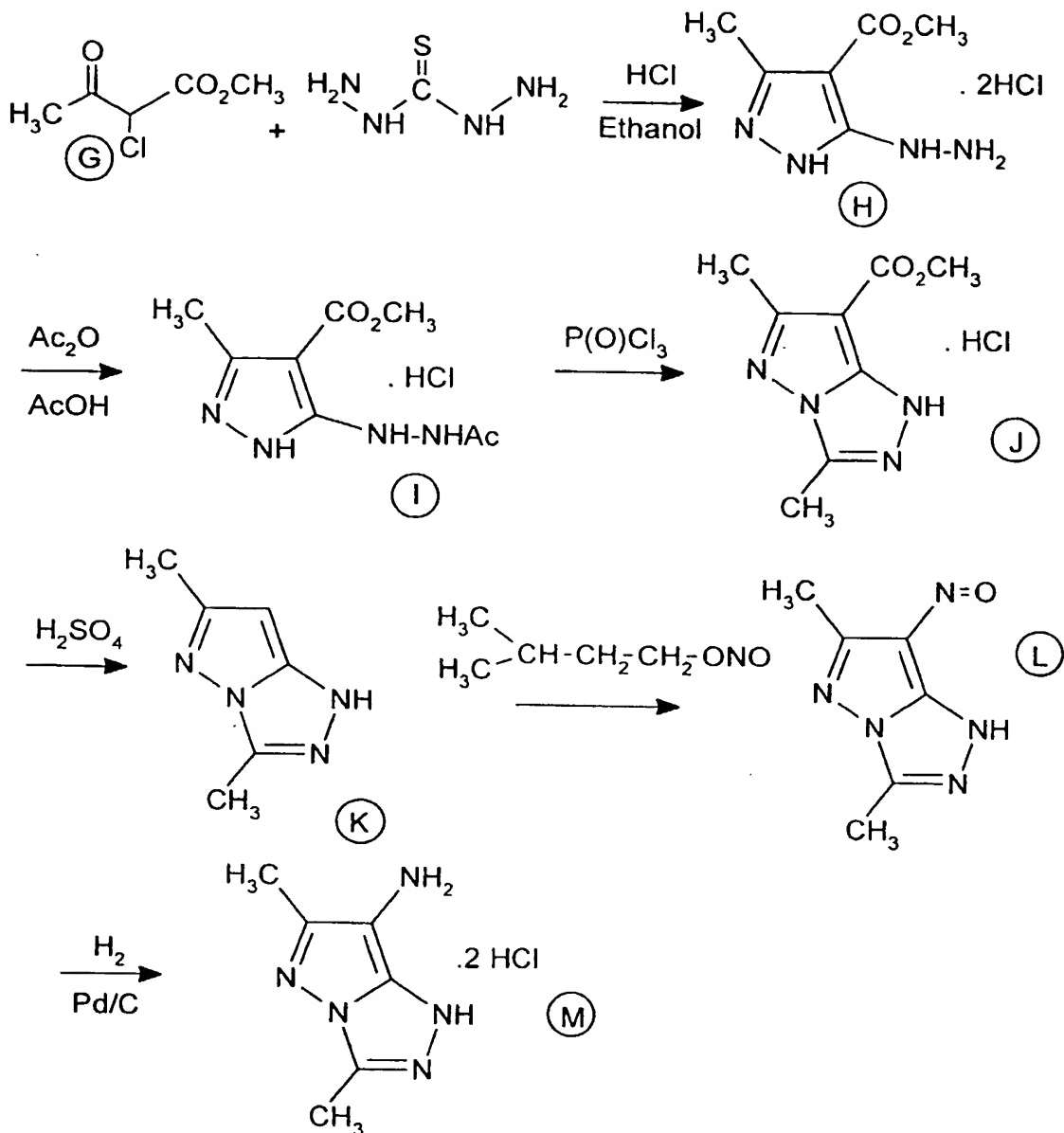


Schéma de synthèse



A une solution de 80 g de thiocarbazide (0,754 mole) dans 2 litres d'éthanol et 700 cm³ d'acide chlorhydrique 12 N, ont été ajoutés 113,5 g (0,754 mole) de 2-chloroacétoacétate de méthyle (composé G), à une température de 80°C. Le milieu réactionnel a été chauffé au reflux pendant 1 heure, puis refroidi à 0°C. Le solide formé a été essoré, lavé 2 fois avec 200 cm³ d'éther isopropylique, puis séché à 40°C sous vide. Le solide a alors été dissous dans 800 cm³ de méthanol au reflux et la solution a été glacée à 0°C. Le solide ainsi formé a été essoré, lavé deux fois avec 100 cm³ d'éther isopropylique et séché à 40°C sous vide. On a ainsi obtenu 12,65 g de poudre beige correspondant au composé H et de point de fusion 199°C.

[0090] Le filtrat de recristallisation a été concentré de moitié et 700 cm³ d'éther isopropylique ont été rajoutés à ce concentrat. Le solide ainsi formé a été essoré, lavé 2 fois avec 100 cm³ d'éther isopropylique et séché à 40°C sous vide. On a ainsi obtenu 9,14 g de solide beige correspondant au composé H et de point de fusion 200°C. La même opération a été recommencée sur ce dernier filtrat et 6,9 g d'un solide beige a été obtenu, dont le point de fusion était de 199°C et correspondant au composé H.

EP 0 923 929 A1

[0091] A une suspension de 25 g (0,103 mole) de composé **H** dans 750 cm³ d'acide acétique ont été ajoutés 9,7 cm³ d'anhydride acétique. Le milieu réactionnel a été chauffé au reflux pendant 1 heure, puis refroidi à 16°C. Le précipité blanc a alors été essoré, lavé par 250 cm³ d'éther diisopropylique et séché à 40°C sous vide. On a ainsi obtenu 19 g de solide blanc correspondant au composé **I** et de point de fusion 216°C. Le filtrat a été concentré jusqu'à un volume d'environ 30 cm³, puis refroidi à 16°C. A cette solution, ont été ajoutés 15 cm³ d'acétone et 45 cm³ d'éther isopropylique. Le précipité a alors été essoré, lavé deux fois avec 50 cm³ d'éther isopropylique et séché à 40°C sous vide. On a ainsi obtenu 4,7 g d'un deuxième jet de précipité blanc correspondant au composé **I** et de point de fusion 216°C.

[0092] A une suspension de 23 g de composé **I** (0,092 mole) dans 1,2 litre de toluène ont été ajoutés 22 cm³ de chlorure de phosphoryle à température ambiante et sous vive agitation. Le milieu réactionnel a été chauffé au reflux pendant 5 heures, puis refroidi à 0°C. Le précipité obtenu a été essoré, lavé 2 fois avec 200 cm³ d'heptane et séché sous une pression de 40 mm de mercure à 40°C. On a ainsi obtenu 11 g de précipité jaune qui ont été recristallisés dans 30 cm³ d'éthanol absolu pour conduire à 5 g de poudre jaune correspondant au composé **J** et de point de fusion 192°C.

[0093] A une solution de 3,8 g (0,016 mole) de composé **J** dans 20 cm³ d'eau ont été ajoutés 1,7 cm³ de soude 10 N à une température de 5°C. A cette solution ont été ajoutés 60 cm³ d'acide sulfurique concentré à 98% en veillant à ce que la température reste comprise entre 7 et 10°C. Le milieu réactionnel a ensuite été chauffé à 100°C-120°C pendant 1 h 30. Après avoir été refroidi à 0°C, le milieu réactionnel a été versé dans 200 g de glace et son pH a été ajusté à pH 8 à l'aide de soude 10 N en veillant à ce que la température n'ait pas dépassé pas 10°C.

[0094] La phase aqueuse a ensuite été extraite 3 fois par 300 cm³ d'acétate d'éthyle. La phase organique a été séchée sur sulfate de sodium et concentrée jusqu'à un volume d'environ 30 cm³. Le précipité jaune obtenu a été essoré, lavé 2 fois avec 50 cm³ d'heptane, séché à 40°C sous vide. On a ainsi obtenu 1,2 g de poudre jaune correspondant au composé **K** et de point de fusion 118°C.

[0095] A une solution de 1 g de composé **K** (7,3 mmoles), dans 20 cm³ d'isopropanol et 20 cm³ d'éthanol absolu a été ajouté de l'acide chlorhydrique 4N jusqu'à ce que le pH de la solution ait été de 5. Le milieu réactionnel a été refroidi à 5°C et 1 cm³ de nitrite d'isopentyle y a été ajouté. La température du milieu réactionnel a été ramenée à 25°C. Après 1 heure d'agitation, le milieu réactionnel a été refroidi à 0°C et le précipité a été essoré, lavé par de l'éther diisopropylique et séché à 30°C sous vide. On a obtenu ainsi 1,2 g de solide beige correspondant au composé **L** et de point de fusion 210°C.

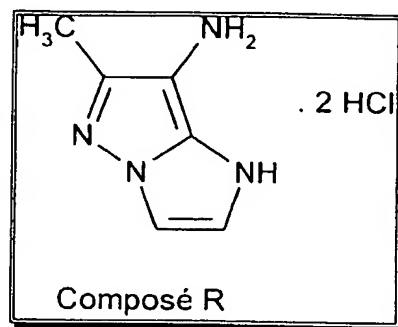
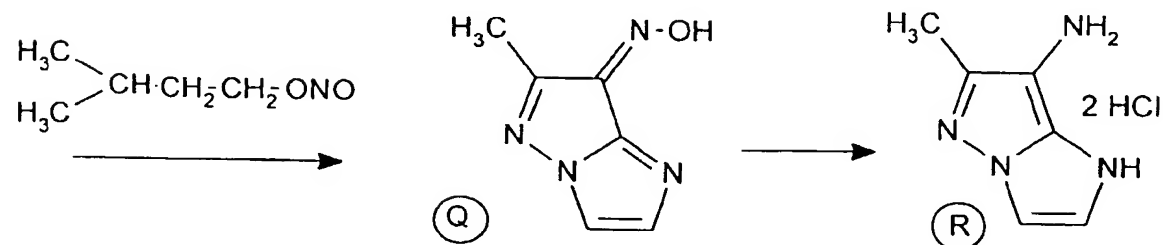
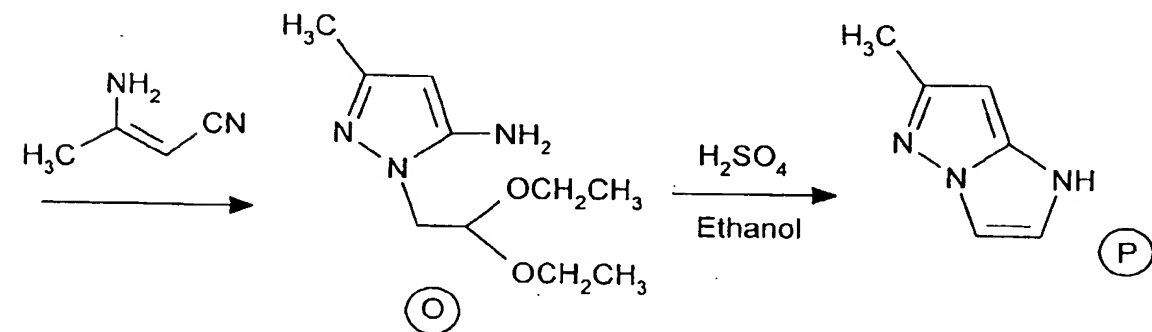
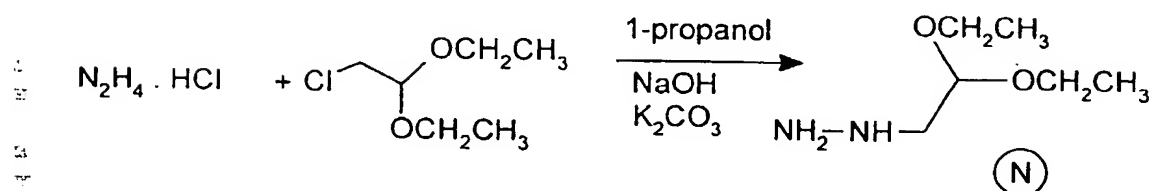
[0096] A une solution de 1 g (6 mmoles) de composé **L** dans 200 cm³ de méthanol a été ajouté 0,4 g de Palladium sur charbon à 5 % en poids et contenant 50 % d'eau. La suspension a été placée dans un hydrogénateur, sous une pression de 3,5 bars d'hydrogène à 30°C pendant 1 heure. Le contenu de l'hydrogénateur a été ensuite prélevé et filtré. Le filtrat a été coulé dans une solution contenant 200 cm³ d'éther diisopropylique et 10 cm³ de solution d'éthanol chlorhydrique 5M. Le précipité formé a été essoré, lavé à l'éther diisopropylique et séché à 40°C sous vide. On a ainsi obtenu 0,9 g de poudre beige clair correspondant au composé **M** et de point de fusion 206°C et nommée avec les conventions de numérotation définies précédemment le dichlorhydrate de 7-amino-3,6-diméthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole.

[0097] L'analyse élémentaire pour C₆H₉N₅, 2HCl, H₂O était :

%	C	H	N	Cl
Calculé	29,77	5,41	28,93	29,29
Trouvé	29,07	5,19	28,04	29,48

EXEMPLE DE PREPARATION C : Synthèse du dichlorhydrate du 1H-7-amino-6-méthylpyrazolo [1,5-a] imidazole

[0098]

**Schéma de synthèse**

[0099] A une solution de 410 g de soude dans 6 litres de n-propanol à 25°C, ont été ajoutés 685 g de chlorhydrate

EP 0 923 929 A1

d'hydrazine (10 moles). Après 1 heure d'agitation ont été introduits, à température ambiante, 452 g de carbonate de potassium (3,27 moles), puis 1 kg de diéthylacétal de chloroacétaldéhyde. Le milieu réactionnel a été chauffé à ébullition pendant 40 heures, puis refroidi à 5°C. Les sels précipités ont été filtrés et lavés 2 fois avec 200 cm³ d'éthanol absolu. Le filtrat et la phase éthanolique rassemblés ont été concentrés jusqu'à obtention d'une huile jaune qui a été distillée sous une pression de 1,3 Pa à une température de 78-82°C. On a ainsi isolé 446 g d'huile incolore correspondant au composé **N**.

[0100] A une solution de 8,2 g (0,1 mole) de 3-aminocrotononitrile dans 100 cm³ de n-pentanol ont été ajoutés 14,8 g (0,1 mole) de composé **N** préalablement dilués dans 20 cm³ de n-pentanol à 25°C. Le milieu réactionnel a été chauffé au reflux pendant 5 heures, puis concentré de façon à distiller le n-pentanol sous une pression de 5,3 kPa. L'huile marron, qui a été obtenue, a ensuite été distillée sous un vide de 3 Pa à une température de 117-119°C pour isoler une huile jaune pâle. On a ainsi obtenu 17,8 g d'huile correspondant au composé **O**.

[0101] A une solution de 17 g (0,08 mole) de composé **O** dans 300 cm³ d'éthanol absolu ont été additionnés 200 cm³ d'acide sulfurique à 20% aqueux à température ambiante. Le milieu réactionnel a ensuite été chauffé au reflux pendant 3 heures, puis refroidi à 5°C. Le pH du milieu réactionnel a été ajusté à pH 8 à l'aide d'une solution saturée d'hydrogencarbonate de sodium dans l'eau. Le sel de sulfate de sodium a été filtré du milieu réactionnel et le filtrat a été concentré de façon à éliminer l'éthanol. La phase aqueuse ainsi obtenue a été extraite 3 fois par 300 cm³ d'acétate d'éthyle, puis par 300 cm³ d'un mélange acétate d'éthyle / méthanol dans les proportions 90/10. Les phases organiques réunies ont été séchées sur sulfate de magnésium, puis concentrées à sec. Le solide orange obtenu a été ensuite réempâté dans 200 cm³ d'heptane, essoré et lavé par 50 cm³ d'heptane, puis séché à 40°C sous vide. On a ainsi obtenu 9,8 g de solide orange correspondant au composé **P** et de point de fusion 138° C.

[0102] A une solution de 2 g (0,016 mole) de composé **P** dans 10 cm³ d'éthanol absolu à 5°C a été ajouté de l'acide chlorhydrique 12 N jusqu'à ce que le milieu réactionnel ait atteint un pH de 5-6. Puis, 2,2 cm³ (0,016 mole) de nitrite d'isoamyle ont été ajoutés à cette solution à 5°C et la température du milieu réactionnel a progressivement augmenté jusqu'à environ 20°C. Après 1 heure d'agitation, la suspension a été refroidie à 5°C, le précipité a été essoré, lavé 2 fois avec 20 cm³ d'heptane et séché à 35°C sous vide. On a ainsi obtenu 1,4 g de solide marron-rouge correspondant au composé **Q** et de point de fusion 216° C.

[0103] A une solution de 1 g (6,66 mmoles) de composé **Q** dans 150 cm³ de méthanol ont été ajoutés 0,3 g de palladium sur charbon à 5% et contenant 50 % d'eau. La suspension a été placée dans un hydrogénateur, sous une pression de 1,5 bars à 30°C pendant 1 h 30. Le contenu de l'hydrogénateur a ensuite été prélevé et filtré. Le filtrat a été coulé dans une solution contenant 100 cm³ d'alcool isopropylique et 10 cm³ d'éthanol chlorhydrique 5M. La solution a été concentrée jusqu'à un volume correspondant au début de la cristallisation du produit réduit. La suspension a alors été glacée, le précipité a été essoré, lavé par de l'isopropanol glacé et séché à 40°C sous vide. On a ainsi obtenu 0,55 g de solide beige clair correspondant au composé **R** et de point de décomposition compris entre 230°-250° C et nommé avec les conventions de numérotation définies précédemment le dichlorhydrate de 7-amino-6-méthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole.

[0104] L'analyse élémentaire pour C₆ H₈ N₄. 2HCl était :

%	C	H	N	Cl
Calculé	34,47	4,82	26,80	33,91
Trouvé	33,99	4,84	25,69	35,08

EXEMPLES DE TEINTURE

EXEMPLE 1 DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN

[0105] On a préparé la composition tinctoriale suivante :

- Dichlorhydrate de 7-amino-3,6-diméthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole, monohydrate (composé de formule (I))
0,672 g
- Résorcine 0,330 g
- Alcool benzylique 2 g
- Polyéthylène glycol à 6 moles d'oxyde d'éthylène 3 g
- Ethanol 18 g
- Alkyl (C₈-C₁₀) polyglucoside en solution aqueuse à 60% de matière active tamponné par du citrate d'ammonium
vendu sous la dénomination ORAMIX CG110® par SEPPIC 6 g
- Ammoniaque à 20% de NH₃ 10 g
- Métabisulfite de sodium 0,208 g

EP 0 923 929 A1

- Séquestrant q.s.
- Eau déminéralisée q.s.p. 100 g

[0106] Au moment de l'emploi, la composition tinctoriale ci-dessus a été mélangée poids pour poids avec une composition oxydante constituée par une solution aqueuse contenant $6 \cdot 10^{-3}$ mol% de persulfate d'ammonium.

Le mélange obtenu présentait un pH d'environ 9,7 et a été appliqué sur des mèches de cheveux gris naturels à 90% de blancs, pendant 30 minutes. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard et séchés.

[0107] Les cheveux ont été teints dans une nuance irisé cendré.

EXEMPLES 2 ET 3 DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN

[0108] On a préparé les compositions tinctoriales suivantes (teneurs en grammes) :

EXEMPLE	2	3
7-amino-6-méthyl pyrazolo [1,5-a] benzimidazole, 2HCl (Composé de formule (I))	1,43	-
7-amino-3,6-diméthyl pyrazolo [3,2-c]1,2,4-triazole, 2HCl, H ₂ O (Composé de formule (I))	-	1,12
Support de teinture commun n° 1	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g

(*) Support de teinture commun n° 1 :

- Alcool benzylique 3 g
- Polyéthylène glycol à 6 moles d'oxyde d'éthylène 4,5 g
- Ethanol 15 g
- Alkyl (C₈-C₁₀) polyglucoside en solution aqueuse à 60% de matière active tamponné par du citrate d'ammonium vendu sous la dénomination ORAMIX CG110® par SEPPIC 9 g
- Tampon ammoniacal (NH₄OH 1M / NH₄Cl 1M) 24 g

[0109] Ces compositions présentaient un pH d'environ 9,5 et ont été appliquées sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 30 minutes. La coloration s'est développée sans autre agent oxydant que l'oxygène de l'air. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard et séchés.

[0110] Les cheveux ont été teints dans une nuance figurant dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	NUANCE OBTENUE
2	Rouge irisé rabattu
3	Doré cuivré

EXEMPLE 4 DE TEINTURE EN MILIEU NEUTRE

[0111] On a préparé la composition tinctoriale suivante :

- 7-amino-3,6-diméthyl pyrazolo [3,2-c] 1,2,4-triazole, 2 HCl, H₂O (composé de formule (I)) 1,12 g
- Alcool benzylique 3 g
- Polyéthylène glycol à 6 moles d'oxyde d'éthylène 4,5 g
- Ethanol 15 g
- Alkyl (C₈-C₁₀) polyglucoside en solution aqueuse à 60% de matière active tamponné par du citrate d'ammonium vendu sous la dénomination ORAMIX CG110® par SEPPIC 9 g
- Tampon phosphate (K₂HPO₄ 1.5M / KH₂PO₄ 1M) 24 g
- Eau déminéralisée q.s.p. 100 g

[0112] Cette composition présentait un pH d'environ 7 et a été appliquée sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 30 minutes. La coloration s'est développé sans autre agent oxydant que l'oxygène de l'air. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard et séchés.

[0113] Les cheveux ont été teints dans une nuance cuivré doré.

EXEMPLES 5 ET 6 DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN

[0114] On a préparé les compositions tinctoriales suivantes (teneurs en grammes) :

EXEMPLE	5	6
7-amino 2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b] 1,2,4-triazole, HCl (composé de formule (I))	0,726	0,726
2-méthyl 5-aminophénol (coupleur)	0,369	-
Méta-aminophénol	-	0,327
Support de teinture commun n°2	(**)	(**)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g

(**) Support de teinture commun n° 2 :

- Ethanol 30 g
- Acétate d'ammonium 0,8 g
- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35% 1,3 g
- Ammoniaque à 20% de NH_3 q.s. pH 10

[0115] Au moment de l'emploi la composition tinctoriale de l'exemple 5 a été mélangée poids pour poids avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6% en poids) et de pH 3. Le mélange obtenu présentait un pH d'environ 9,9.

[0116] Au moment de l'emploi la composition tinctoriale de l'exemple 6 a été mélangée poids pour poids avec une solution aqueuse contenant $6 \cdot 10^{-3}$ mol% de persulfate d'ammonium. Le mélange obtenu présentait un pH d'environ 9,7.

[0117] Chacun des mélanges obtenu a été appliqué pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les cheveux ont ensuite rincés, lavés avec un shampoing standard, rincés à nouveau puis séchés.

[0118] Les cheveux ont été teints dans une nuance figurant dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	NUANCE OBTENUE
5	Saumon
6	Fuchsia

EXEMPLES 7 A 12 DE TEINTURE EN MILIEU ACIDE

[0119] On a préparé les compositions tinctoriales suivantes (teneurs en grammes) :

EXEMPLE	7	8	9	10	11	12
7-amino-2,6-diméthyl pyrazolo[1,5-b] 1,2,4-triazole, HCl (composé de formule (I))	0,726	0,726	-	-	-	-
1H-7-amino pyrazolo [1,5-a] imidazole, 2HCl (composé de formule (I))	-	-	0,585	0,585	0,585	-
1H-7-amino 6-méthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole, 2HCl (composé de formule (I))	-	-	-	-	-	0,627
Dichlorhydrate de 2,4-diamino phénoxyéthanol (coupleur)	0,723	-	0,723	-	0,723	0,723
2-méthyl 5-aminophénol (coupleur)	-	0,369	-	-	-	-
Méta-aminophénol (coupleur)	-	-	-	0,327	-	-
Support de teinture commun n°3	(***)	(***)	(***)	(***)	(***)	(***)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g

(***) Support de teinture commun n° 3 :

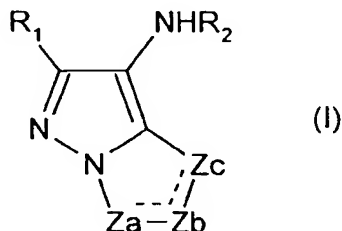
- Ethanol 20 g
- Tampon K_2HPO_4 / KH_2PO_4 (1.5 M / 1 M) 10 g
- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 50 % 1,3 g

- 5 [0120] Au moment de l'emploi les compositions tinctoriales des exemples 7, 8, et 10 à 12 ont été mélangées poids pour poids avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6% en poids).
- [0121] Au moment de l'emploi la composition tinctoriale de l'exemple 9 a été mélangée poids pour poids avec une solution aqueuse contenant $6 \cdot 10^{-3}$ mol% de persulfate d'ammonium.
- 10 [0122] Chacun des mélanges obtenu a été appliqué pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les cheveux ont ensuite rincés, lavés avec un shampoing standard, rincés à nouveau puis séchés.
- [0123] Les cheveux ont été teints dans une nuance figurant dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	pH de teinture	Nuance obtenue
7	$6,4 \pm 0,2$	Violet
8	$6,1 \pm 0,2$	Orangé rosé
9	$3,2 \pm 0,2$	Cendré violacé
10	$6,2 \pm 0,2$	Rouge cuivré
11	$5,5 \pm 0,2$	Violet profond
12	$5,5 \pm 0,2$	Violet profond

Revendications

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :
- à titre de base d'oxydation, au moins un composé pyrazolo-azole de formule (I) et/ou au moins l'un de ses sels d'addition avec un acide :



dans laquelle:

R_1 représente : un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C_1-C_{20} , linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R choisis dans le groupe constitué par halogène, nitro, cyano, hydroxyle, alcoxy, aryloxy, amino, alkylamino, acylamino, carbamoyle, sulfonamido, sulfamoyle, imido, alkylthio, arylthio, aryle tel que phényle ou naphthyle, alcoxy(C_1-C_4)carbonyle, acyle ; un radical aryle (tel que phényle ou naphthyle), éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R tels que précédemment définis ; un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons possédant au moins un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre (tel que pyridyle, quinolyle, pyrrolyle, morpholyle, furanyle, tétrahydrofuranyle, pyrazolyle, triazolyle, tétrazolyle, thiazolyle, oxazolyle, imidazolyle ou thiadiazolyle), ledit hétérocycle pouvant être substitué par 1 ou 2 radicaux R tels que définis précédemment ;

lorsque R_1 désigne un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical aryle ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons (tels que définis ci-dessus), il peut alors être relié à l'atome de carbone du noyau pyrazole par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre (dans ce cas, R_1 devient XR_1 avec $X = O, NH$ ou S) ;

R_1 peut en outre désigner un atome d'halogène (tel que le brome, le chlore ou le fluor) ; un radical acyle ;

un radical sulfonyle ; un radical sulfinyle ; un radical phosphonyle, un radical carbamoyle ; un radical sulfamoyle ; un radical cyano ; un radical siloxy ; un radical amino ; un radical acylamino ; un radical acyloxy ; un radical carbamoyloxy ; un radical sulfonamide ; un radical imide ; un radical uréido ; un radical sulfamoylamino ; un radical alcoxy(C₁-C₄)carbonylamino ; un radical aryloxycarbonylamino ; un radical alcoxy(C₁-C₄)carbonyle ; un radical aryloxycarbonyle ; un radical carboxyle ; un radical hydroxyle ;

R₂ désigne un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C₁-C₄ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₄ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₄ ; un radical (CH₂)_p-X-(CH₂)_qOR' dans lequel p et q sont des nombres entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 3 inclusivement, R' représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, X désigne un atome d'oxygène ou un groupement NR" dans lequel R" représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; un radical alcoxy(C₁-C₄)alkyle en C₂-C₄ ; un radical di-alkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄ ;

Z_a, Z_b, Z_c représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'azote, un atome de carbone portant un radical R₃ ou R₄, R₃ et R₄ ayant les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus pour le radical R₁ ; sous réserve que l'un au moins des radicaux Z_a, Z_b et Z_c soit différent d'un atome de carbone ; R₃ et R₄ peuvent également former ensemble un cycle aromatique substitué ou non tel qu'un cycle phényle.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les radicaux R₁ des composés de formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C₁-C₄, linéaire ou ramifié ; un cycle phényle ; un cycle phényle substitué par un atome d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, un radical alcoxy en C₁-C₄, un groupe nitro, un groupe amino, un groupe trifluorométhyle ou par un radical alkylamino en C₁-C₄ ; un radical benzyle ; un radical benzyle substitué par un atome d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, un radical alcoxy en C₁-C₄, un groupe nitro, un groupe amino, un groupe trifluorométhyle ou par un radical alkylamino en C₁-C₄ ; un hétérocycle choisi parmi les cycles thiophène, furane ou pyridine ; un radical trifluorométhyle ; un radical (CH₂)_p-X-(CH₂)_q-OR' dans lequel p et q sont des nombres entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 3 inclusivement, R' représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et X désigne un atome d'oxygène ou un groupe NR" dans lequel R" désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; un radical hydroxyalkyle en C₁-C₄ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₄ ; un radical alkylamino en C₁-C₄ ; un radical dialkylamino en C₁-C₄ ; un radical arylamino ; un radical alcoxy choisi parmi méthoxy, éthoxy et phénoxy ; un atome d'halogène choisi parmi le brome, le chlore et le fluor ; un groupe carboxyle ; un radical alcoxycarbonyle en C₁-C₄ ; un radical phényloxy-carbonyle ; un radical méthylthio ; un radical éthylthio ; un radical phénylthio ; un radical méthanesulfonyle ; un radical cyano ; un radical amino ; un radical hydroxyle.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que les radicaux R₁ sont choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène ; un radical alkyle choisi parmi les radicaux méthyle, éthyle, isopropyle et tertiaire ; un atome d'halogène choisi parmi le chlore et le fluor ; phényle ; toluyle ; 4-chlorophényle ; 4-méthoxyphényle ; 3-méthoxyphényle ; 2-méthoxyphényle ; benzyle ; un hétérocycle choisi parmi les cycles pyridyle, furyle et thiényl ; trifluorométhyle ; hydroxyméthyle ; aminométhyle ; méthoxy ; éthoxy ; méthylamino ; éthylamino ; diméthylamino ; carboxyle ; méthoxycarbonyle ; éthoxycarbonyle et cyano.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les radicaux R₂ des composés de formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène ; un radical méthyle et un radical β-hydroxyéthyle.

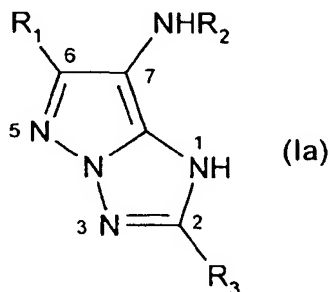
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les radicaux R₃ et R₄ des composés de formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène ; un radical hydroxyle ; un radical amino ; un radical alkyle en C₁-C₄, linéaire ou ramifié ; un radical trifluorométhyle ; un cycle phényle ; un cycle phényle substitué par un ou deux radicaux R choisis parmi un atome d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, un radical alcoxy en C₁-C₄, un radical hydroxyle, un radical carboxyle, un groupe nitro, un radical alkylthio en C₁-C₄, un groupe méthylènedioxy, un groupe amino, un groupe trifluorométhyle et un radical alkylamino en C₁-C₄ ; un radical benzyle ; un radical benzyle substitué par un atome d'halogène, un radical méthyle ou isopropyle, un radical méthoxy ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₄ ; un radical alkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄ ; un radical alcoxy choisi parmi les radicaux méthoxy, éthoxy et phénoxy ; un radical méthylthio ; un radical éthylthio ; un radical phénylthio ; un radical méthanesulfonyle ; un cycle aromatique substitué ou non et formé conjointement par les radicaux R₃ et R₄ tel qu'un cycle phényle, pyridyle ou phényle substitué par un radical sulfonyle, un atome d'halogène, un radical alcoxy en C₁-C₄, un radical alkyle en C₁-C₄, un groupe nitro, un groupe cyano, un radical amino, un radical alkylamino en C₁-C₄, ou par un radical trifluoromé-

thyle.

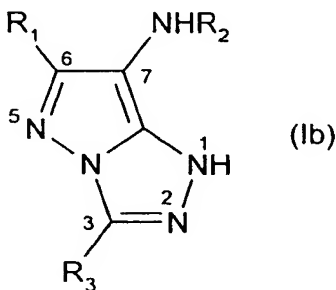
6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les radicaux R_3 et R_4 des composés de formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène ; un radical alkyle choisi parmi les radicaux méthyle, éthyle, isopropyle, n-propyle et ter-butyle ; un cycle phényle ; un cycle toluyle ; un cycle 2-, 3- ou 4-chlorophényle ; un cycle 3- ou 4-hydroxyphényle ; un cycle 3- ou 4-aminophényle ; un cycle 3- ou 4-méthoxyphényle ; un cycle 4-trifluorométhylphényle ; un cycle benzyle ; un radical trifluorométhyle ; un radical hydroxyméthyle ; un radical hydroxyéthyle ; un radical hydroxyisopropyle ; un radical aminométhyle ou aminoéthyle ; un radical méthoxy ou éthoxy ; un radical méthylthio ou éthylthio ; un cycle aromatique substitué ou non et formé conjointement par les radicaux R_3 et R_4 tel qu'un cycle phényle, toluyle, sulfonylphényle et chlorophényle.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les composés de formule (I) sont choisis parmi :

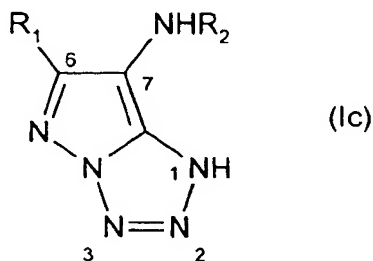
i) les pyrazolo [1,5-b] 1,2,4-triazoles de formule particulière (Ia) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



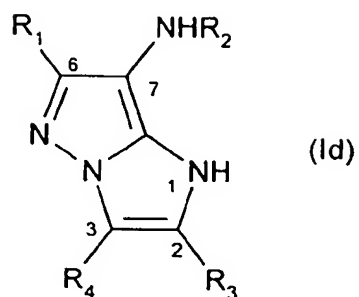
ii) les pyrazolo[3,2-c] 1,2,4-triazoles de formule particulière (Ib) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



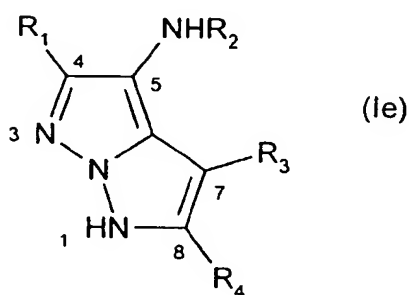
iii) les pyrazolotétrazoles de formule particulière (Ic) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



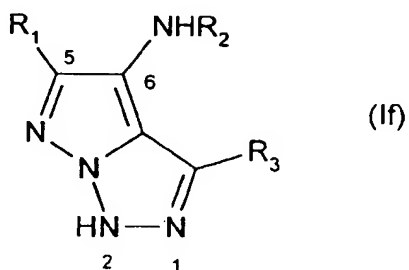
iv) les pyrazolo [1,5-a] imidazoles de formule particulière (Id) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



15 v) les pyrazolo [5,1-e] pyrazoles de formule particulière (Ie) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



30 vi) les pyrazolo [5,1-e] 1,2,3-triazoles de formule particulière (If) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



45 formules dans lesquelles R₁, R₂, R₃ et R₄ ont les mêmes significations que celles indiquées à l'une quelconque des revendications 1 à 6.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les composés de formules (Ia)'ou (Ib) sont choisis parmi ceux pour lesquels :

- 50
- R₁ désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, trifluorométhyle, carboxyle, phényle, éthoxy, cyano, éthylthio, amino ou hydroxyle ;
 - R₂ désigne un atome d'hydrogène ;
 - R₃ désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, β-aminoéthyle, éthyle, isopropyle, phényle, β-hydroxyéthyle, méthylthio ou éthoxy.
- 55

9. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les composés de formule (Ic) sont choisis parmi ceux lesquels :

- R₁ désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, trifluorométhyle, carboxyle, phényle, éthoxy ou cyano ;
- R₂ désigne un atome d'hydrogène.

10. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les composés de formule (Id) sont choisis parmi ceux pour lesquels :

- R₁ désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, trifluorométhyle, carboxyle, phényle, éthoxy, cyano, amino, éthylthio ou hydroxyle ;
- R₂ désigne un atome d'hydrogène ;
- R₃ et R₄ désignent respectivement un atome d'hydrogène et un atome d'hydrogène, un atome d'hydrogène et un radical méthyle, un radical méthyle et un atome d'hydrogène, un atome d'hydrogène et un radical phényle ; un radical hydroxyle et un atome d'hydrogène ; R₃ et R₄ forment conjointement un cycle phényle.

11. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les composés de formule (Ie) sont choisis parmi ceux pour lesquels :

- R₁ désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, trifluorométhyle, carboxyle, phényle, éthoxy ou cyano ;
- R₂ désigne un atome d'hydrogène ;
- R₃ et R₄ désignent respectivement un atome d'hydrogène et un radical méthyle, un radical méthyle et un atome d'hydrogène, un radical méthyle et un atome d'hydrogène, un radical phényle, un atome d'hydrogène et un radical amino.

12. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les composés de formule (If) sont choisis parmi ceux pour lesquels :

- R₁ désigne un atome d'hydrogène, un radical méthyle, trifluorométhyle, carboxyle, phényle, éthoxy ou cyano ;
- R₂ désigne un atome d'hydrogène ;
- R₃ désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

13. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les composés de formule (I) sont choisis parmi :

- le 7-amino-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;

- le 7-amino-6-méthyl-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- 5 - le 7-amino-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- 10 - le 7-amino-6-phényl-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-2-(2'-aminoéthyl)-pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-2-(2'-hydroxyéthyl)-pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-2-(2'-aminoéthyl)-pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-2-(2'-hydroxyéthyl)-pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- 15 - le 7-amino-3-méthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-3-isopropyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-3-phényl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-3-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-3-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-3,6-diméthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-3-isopropyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-3-phényl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- 25 - le 7-amino-6-méthyl-3-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-3-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-3-méthylthio pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-3-méthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- 30 - le 7-amino-6-phényl-3-isopropyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-3-phényl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-3-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-3-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-3-méthylthio pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- 35 - le 7-amino-6-éthylthio-3-méthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-3-isopropyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-3-phényl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-3-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-3-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-trifluorométhyl-3-méthylthio pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-trifluorométhyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-3-méthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- 45 - le 7-amino-6-carboxy-3-isopropyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-3-phényl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-3-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-3-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-3-méthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- 50 - le 6,7-diamino-3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-3-phényl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-3-isopropyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-3-méthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- 55 - le 7-amino-6-éthoxy-3-isopropyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-3-phényl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-3-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-3-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;

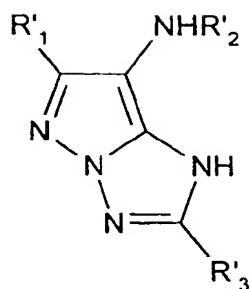
- le 6,7-diamino-3-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-3-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl pyrazolo [5,1-e] tétrazole ;
- le 7-amino-6-phényl pyrazolo [5,1-e] tétrazole ;
- 5 - le 7-amino-6-carboxy pyrazolo [5,1-e] tétrazole ;
- le 7-amino-2-méthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-2-phényl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino pyrazolo [1,5-a] benzimidazole ;
- le 7-amino-6-méthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- 10 - le 7-amino-2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-2-phényl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-méthyl pyrazolo [1,5-a] benzimidazole ;
- le 7-amino-6-phényl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-phényl-2-méthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- 15 - le 7-amino-2,6-diphényl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-phényl pyrazolo [1,5-a] benzimidazole ;
- le 7-amino-6-carboxy pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-2-méthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-2-phényl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- 20 - le 7-amino-6-carboxy pyrazolo [1,5-a] benzimidazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-2-méthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-2-phényl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy pyrazolo [1,5-a] benzimidazole ;
- 25 - le 7-amino-6-trifluorométhyl pyrazolo [1,5-a] benzimidazole ;
- le 6,7-diamino pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 6,7-diamino-2-méthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 6,7-diamino-2-phényl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 6,7-diamino pyrazolo [1,5-a] benzimidazole ;
- 30 - le 7-amino-6-éthylthio pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-2-méthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-2-phényl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-2-hydroxy pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-phényl-2-hydroxy pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- 35 - le 7-amino-6-éthoxy-2-hydroxy pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-2-hydroxy pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 6,7-diamino-2-hydroxy pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 5,8-diamino-4-méthyl pyrazolo [5,1-e] pyrazole ;
- le 5,7,8-triamino-4-méthyl pyrazolo [5,1-e] pyrazole ;
- 40 - le 6-amino-5-méthyl pyrazolo [5,1-e]-1,2,3-triazole ;
- le 6-amino-5-phényl pyrazolo [5,1-e]-1,2,3-triazole ;

et leurs sels d'addition avec un acide.

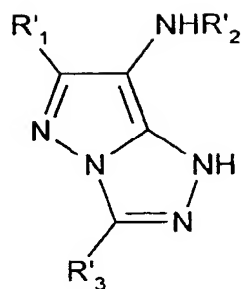
- 45 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 50 16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.
- 55 17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 3 et 12 et de préférence entre 5 et 11.
- 18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme un

ou plusieurs coupleurs choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques.

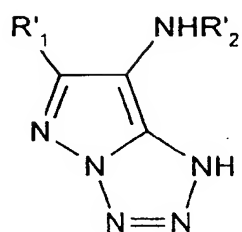
- 5 19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, la 1H 3-méthyl pyrazol 5-one, la 1-phényl 3-méthyl pyrazol 5-one, le 2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl [3,2-c]-1,2,4-triazole, le 6-méthyl pyrazolo [1,5-a] benzimidazole, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 10 20. Composition selon l'une quelconque des revendications 18 ou 19, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 15 21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une base d'oxydation additionnelle choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques différentes des composés pyrazolo-azoles de formule (I).
- 20 22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les tosylates, les benzènesulfonates, les lactates et les acétates.
- 25 23. Utilisation des composés de formule (I) tels que définis à l'une quelconques des revendications 1 à 13 et 22, à titre de base d'oxydation dans des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.
- 30 24. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 22, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, soit à l'air, soit à l'aide d'un agent oxydant.
- 35 25. Procédé de teinture selon la revendication 24, caractérisé par le fait que la coloration des fibres est effectuée sans addition d'un agent oxydant, au seul contact de l'oxygène de l'air.
26. Procédé de teinture selon la revendication 24, caractérisé par le fait que la couleur est révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.
27. Procédé selon la revendication 26, caractérisé par le fait que l'agent est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates et les enzymes telles que les peroxydases et les oxydo-réductases à 2 électrons.
- 45 28. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 22 et un second compartiment renferme une composition oxydante.
- 50 29. Composés de formule (I), ainsi que leurs sels d'addition avec un acide, de formules (I'a) à (I'f) suivantes :



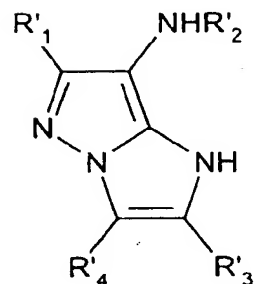
(I'a)



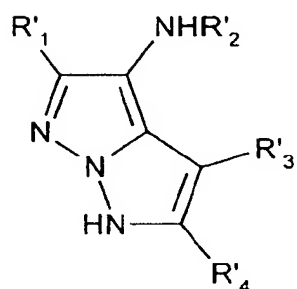
(I'b)



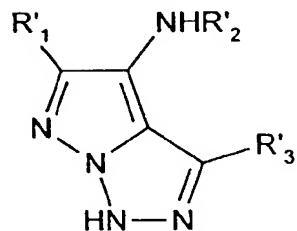
(I'c)



(I'd)



(I'e)



(I'f)

dans lesquelles les radicaux R'_1 , R'_2 , R'_3 et R'_4 ont les mêmes significations que celles indiquées à l'une quelconque des revendications 1 à 12 pour les radicaux R_1 , R_2 , R_3 et R_4 de la formule (I) ; étant entendu que :

- dans les composés de formule (I'b) :

i) lorsque R'_1 représente un radical méthyle, et que R'_2 représente un atome d'hydrogène, alors le radical R'_3 est différent d'un radical méthyle ou d'un radical $(CH_2)_3-SO_2-(CH_2)_{15}-CH_3$, ou $CH(CH_3)-CH_2-SO_2-(CH_2)_{11}-CH_3$;

ii) lorsque R'_1 représente un radical ter-butyle, et que R'_2 représente un atome d'hydrogène, alors R'_3 est différent d'un radical $(CH_2)_3-SO_2-(CH_2)_{11}-CH_3$;

- dans les composés de formule (I'd) :

- lorsque R'_3 et R'_4 forment ensemble un noyau benzénique, et que R'_2 représente un atome d'hydrogène, alors R'_1 est différent d'un radical méthyle, $-CONH_2$ ou carboxyle ;
- lorsque R'_3 et R'_4 forment ensemble un noyau benzénique substitué par un radical sulfonyle en position 4, et que R'_2 représente un atome d'hydrogène, alors R'_1 est différent d'un radical phényle, d'un radical $-(CH_2)_{16}-CH_3$; ou d'un radical $-COOH$;
- lorsque R'_3 et R'_4 forment ensemble un noyau benzénique substitué par un radical carboxylique en position

4, et que R'_2 représente un atome d'hydrogène, alors R'_1 est différent d'un radical carboxylique.

30. Composés de formule (I') selon la revendication 29, caractérisé par le fait qu'ils sont choisis parmi :

- 5 - le 7-amino-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- 10 - le 7-amino-6-méthyl-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- 15 - le 7-amino-6-carboxy-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- 20 - le 6,7-diamino-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- 25 - le 7-amino-6-éthylthio-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-2-méthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-2-éthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- 30 - le 7-amino-6-éthoxy-2-isopropyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-2-phényl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- 35 - le 7-amino-6-éthylthio-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- 40 - le 7-amino-6-carboxy-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-2-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- 45 - le 7-amino-6-éthoxy-2-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-3-méthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-3-isopropyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-3-phényl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- 50 - le 7-amino-3-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-3-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-3,6-diméthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-3-isopropyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- 55 - le 7-amino-6-méthyl-3-phényl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-3-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-3-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-3-méthylthio pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;

EP 0 923 929 A1

- le 7-amino-6-phényl-3-méthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-3-isopropyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-3-phényl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- 5 - le 7-amino-6-phényl-3-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-3-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-phényl-3-méthylthio pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-3-méthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- 10 - le 7-amino-6-éthylthio-3-isopropyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-3-phényl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-3-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-3-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-trifluorométhyl-3-méthylthio pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- 15 - le 7-amino-6-trifluorométhyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-3-méthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-3-isopropyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-3-phényl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- 20 - le 7-amino-6-carboxy-3-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-3-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-3-méthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-3-phényl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- 25 - le 6,7-diamino-3-isopropyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-3-méthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-3-éthyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-3-isopropyl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-3-phényl pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- 30 - le 7-amino-6-éthoxy-3-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-3-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-3-(2'-aminoéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 6,7-diamino-3-(2'-hydroxyéthyl) pyrazolo [3,2-c]-1,2,4-triazole ;
- le 7-amino-6-méthyl pyrazolo [5,1-e] tétrazole ;
- 35 - le 7-amino-6-phényl pyrazolo [5,1-e] tétrazole ;
- le 7-amino-6-carboxy pyrazolo [5,1-e] tétrazole ;
- le 7-amino pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-2-méthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-2-phényl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- 40 - le 7-amino pyrazolo [1,5-a] benzimidazole ;
- le 7-amino-6-méthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-2-phényl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-phényl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- 45 - le 7-amino-6-phényl-2-méthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-2,6-diphényl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-phényl pyrazolo [1,5-a] benzimidazole ;
- le 7-amino-6-carboxy pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-carboxy-2-méthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- 50 - le 7-amino-6-carboxy-2-phényl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-2-méthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-2-phényl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy pyrazolo [1,5-a] benzimidazole ;
- 55 - le 7-amino-6-trifluorométhyl pyrazolo [1,5-a] benzimidazole ;
- le 6,7-diamino pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 6,7-diamino-2-méthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 6,7-diamino-2-phényl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;

- le 6,7-diamino pyrazolo [1,5-a] benzimidazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-2-méthyl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-2-phényl pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-méthyl-2-hydroxy pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-phényl-2-hydroxy pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-éthoxy-2-hydroxy pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 7-amino-6-éthylthio-2-hydroxy pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 6,7-diamino-2-hydroxy pyrazolo [1,5-a] imidazole ;
- le 5,8-diamino-4-méthyl pyrazolo [5,1-e] pyrazole ;
- le 5,7,8-triamino-4-méthyl pyrazolo [5,1-e] pyrazole ;
- le 6-amino-5-méthyl pyrazolo [5,1-e]-1,2,3-triazole ;
- le 6-amino-5-phényl pyrazolo [5,1-e]-1,2,3-triazole ;

et leurs sels d'addition avec un acide.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 98 40 2939

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	WO 97 35551 A (L'OREAL) 2 octobre 1997 * revendication 1 *	1	A61K7/13 C07D487/04 //(C07D487/04, 249:00, 231:00), (C07D487/04, 257:00, 231:00), (C07D487/04, 235:00, 231:00), (C07D487/04, 231:00,231:00)
A	WO 93 07849 A (WELLA) 29 avril 1993 * revendication 1 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			A61K C07D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 22 mars 1999	Examineur Alfaro Faus, I
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03/82 (P4/C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 98 40 2939

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

22-03-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9735551 A	02-10-1997	FR 2746306 A	26-09-1997
		AU 2297797 A	17-10-1997
		CA 2249468 A	02-10-1997
		EP 0891181 A	20-01-1999
WO 9307849 A	29-04-1993	DE 4133957 A	15-04-1993
		BR 9205395 A	21-06-1994
		DE 59207951 D	06-03-1997
		EP 0562061 A	29-09-1993
		ES 2058040 T	01-11-1994
		US 5380340 A	10-01-1995

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)